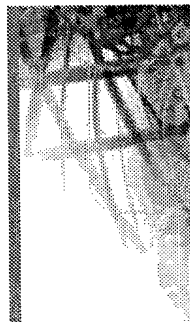




STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF THE P.R.C


[HOME](#) [ABOUT SIPO](#) [NEWS](#) [LAW & POLICY](#) [SPECIAL TOPIC](#) [CHINA IP NEWS](#)
[>>\[Patent Search\]](#)

Title: Block polymer and its producing process, and the same polymer electrolytic fuel cell		
Application Number:	01104572	Application Date: 2001.02.15
Publication Number:	1310190	Publication Date: 2001.08.29
Approval Pub. Date:		Granted Pub. Date:
International Classification:	C08F293/00;H01M8/00	
Applicant(s) Name:	Asahi Glass Co., Ltd.	
Address:		
Inventor(s) Name:	Tokabe Atsushi;Eri Akitake	
Attorney & Agent:	bai yihua	
Abstract		
<p>A polymer electrolyte fuel cell comprising a membrane-form polymer electrolyte, a cathode disposed on one side of the polymer electrolyte, and an anode disposed on the other side of the polymer electrolyte, wherein the cathode comprises a catalyst and an ion exchange resin, and the ion exchange resin is made of a polymer comprising the following segments A and segments B: Segments A: segments made of a polymer having sulfonic acid groups; and Segment B: segments made of a fluoropolymer having substantially no ion exchange groups.</p>		

[Close](#)

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F293/00

H01M 8/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01104572.8

[43] 公开日 2001 年 8 月 29 日

[11] 公开号 CN 1310190A

[22] 申请日 2001.2.15 [21] 申请号 01104572.8

[30] 优先权

[32] 2000.2.15 [33] JP [31] 036941/2000

[32] 2000.11.17 [33] JP [31] 351817/2000

[71] 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 渡壁淳 江里口武

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 5 页 说明书 25 页 附图页数 5 页

[54] 发明名称 嵌段聚合物及其制备方法和该聚合物电解质燃料电池

[57] 摘要

一种聚合物电解质燃料电池,它包括膜状聚合物电解质、装在聚合物电解质一面上的阴极和装在聚合物电解质另一面上的阳极,其中所述的阴极含有催化剂和离子交换树脂,离子交换树脂由含有下面链段 A 和链段 B 的聚合物构成:链段 A:由带磺酸基团的聚合物构成;链段 B:由基本不含离子交换基团的含氟聚合物构成。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种聚合物电解质燃料电池，它包括膜状聚合物电解质、装在聚合物电解质一面上的阴极和装在聚合物电解质另一面上的阳极，其中所述的阴极  
5 含有催化剂和离子交换树脂，离子交换树脂由含有下面链段 A 和链段 B 的聚合物构成：

链段 A：由带磺酸基团的聚合物构成；

链段 B：由基本不含离子交换基团的含氟聚合物构成。

2. 如权利要求 1 所述的聚合物电解质燃料电池，其中所述的离子交换树脂这样获得：将含有由带氟磺酰基的无定形聚合物构成的链段和由基本不含  
10 离子交换基团的无定形聚合物构成的链段的聚合物水解，并将它转化成酸形式。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的聚合物电解质燃料电池，其中所述离子交换树脂基本由全氟聚合物构成。

15 4. 如权利要求 1、2 或 3 中任一项所述的聚合物电解质燃料电池，其中所述链段 B 在主链上含有脂环结构。

5. 如权利要求 4 所述的聚合物电解质燃料电池，其中所述的离子交换树脂由这样的聚合物构成，其中链段 A 是下述链段 C，链段 B 是下述链段 D，而且其分子量为  $5 \times 10^3 - 5 \times 10^6$ ；

20 链段 C：由包含带有磺酸基团的全氟乙烯基醚基重复单元和四氟乙烯基重复单元的共聚物构成的链段，其中全氟乙烯基醚基重复单元的含量至少为 20 % (摩尔)；

链段 D：由不含离子交换基团而且主链上含有脂环结构的全氟聚合物构成的链段。

25 6. 如权利要求 1 所述的聚合物电解质燃料电池，其中所述的离子交换树脂由这样的聚合物构成，其中链段 A 是下述链段 C，链段 B 是下述链段 E，而且其分子量为  $5 \times 10^3 - 5 \times 10^6$ ；

链段 C：由包含带有磺酸基团的全氟乙烯基醚基重复单元和四氟乙烯基重复单元的共聚物构成的链段，其中全氟乙烯基醚基重复单元的含量至少为 20  
30 % (摩尔)；和

链段 E：由不含离子交换基团而且含有全氟乙烯基醚基重复单元和四氟乙

烯基重复单元的共聚物构成的链段，其中全氟乙烯基醚基重复单元的含量至少为 20% (摩尔)。

7. 如权利要求 1、2、3、4、5 或 6 中任一项所述的聚合物电解质燃料电池，其中所述的离子交换树脂含有的链段 A 和链段 B 的质量比为 95/5-5/95。

5 8. 如权利要求 5 或 6 所述的聚合物电解质燃料电池，其中所述的离子交换树脂是通过在含碘的含氟化合物存在下实施下述聚合 1 的方法、然后在所获得的聚合物存在下实施下述聚合 2 的方法而获得的树脂，或者通过实施下述聚合 2、然后在所获得的聚合物存在下实施下述聚合 1 的方法而获得的树脂：

聚合 1：带  $-SO_2X$  基团的全氟(乙烯基醚)单体均聚，其中 X 是氟原子、氟原子或 OM，其中 M 是氢原子、碱金属原子或  $NH_4$ ，或其与其他全氟单体由碘转移聚合方法共聚；

聚合 2：不含离子交换基团的全氟单体的均聚，或许多不含离子交换基团的全氟单体由碘转移聚合方法共聚。

9. 如权利要求 8 所述的聚合物电解质燃料电池，其中所述含碘的含氟化合物是全氟烷基单碘化物。

10. 一种嵌段聚合物，其含有下述链段 C' 和下述链段 D，而且其分子量为  $5 \times 10^3 - 5 \times 10^6$ ：

链段 C'：由包含带有  $-SO_2X$  基团的全氟乙烯基醚基重复单元和四氟乙烯基重复单元的共聚物构成的链段，其中 X 是氟原子、氟原子或 OM，M 是氢原子、碱金属原子或  $NR^1R^2R^3R^4$ ，彼此独立的  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  各为氢原子或单价有机基团，其中全氟乙烯基醚基重复单元的含量至少为 20% (摩尔)；

链段 D：由不含离子交换基团而且主链上含有脂环结构的无定形全氟聚合物构成的链段。

11. 如权利要求 10 所述的嵌段聚合物，其中所述的链段 D 由下述聚合物构成：

聚(全氟(3-丁烯基乙烯基醚))、聚(全氟(烯丙基乙烯基醚))、聚(全氟(3,5-二噁-1,6-庚二烯))、聚(全氟(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯))、聚(全氟(1,3-二氧杂环戊烯))、聚(全氟(4-甲氧基-1,3-二氧杂环戊烯))、四氟乙烯/全氟(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯)共聚物或聚(全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧杂环戊烯))。

12. 如权利要求 10 或 11 所述的嵌段聚合物，其中所述的链段 C' 与链段

D 的质量比为 95/5-5/95。

13. 一种嵌段聚合物, 其含有下述链段 C' 和下述链段 E, 而且其分子量为  $5 \times 10^3$ - $5 \times 10^6$ :

链段 C': 由包含带有  $-SO_2X$  基团的全氟乙烯基醚基重复单元和四氟乙烯基重复单元的共聚物构成的链段, 其中 X 是氟原子、氯原子或 OM, M 是氢原子、碱金属原子或  $NR^1R^2R^3R^4$ , 彼此独立的  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  各为氢原子或单价有机基团, 其中全氟乙烯基醚基重复单元的含量至少为 20% (摩尔);

链段 E: 由不含离子交换基团而含有全氟(烷基乙烯基醚)基重复单元和四氟乙烯基重复单元的无定形共聚物构成的链段, 其中全氟(烷基乙烯基醚)基重复单元的含量至少为 20% (摩尔)。

14. 如权利要求 13 所述的嵌段聚合物, 其中所述的全氟(烷基乙烯基醚)是由式  $CF_2=CF-(OCF_2CFZ)_t-O-R^f$  表示的化合物, 式中, Z 是氟原子或三氟甲基,  $R^f$  是线型或支链  $C_{1-12}$  全氟烷基, t 是 0-3 的整数。

15. 如权利要求 13 或 14 所述的嵌段聚合物, 其中所述的链段 C' 与链段 E 的质量比为 95/5-5/95。

16. 如权利要求 10-15 中任一项所述的嵌段聚合物, 它是玻璃化转变温度不高于  $270^\circ\text{C}$  的全氟聚合物, 其中链段没有结晶熔点, 或者当存在具有结晶熔点的链段时, 这种结晶熔点不高于  $270^\circ\text{C}$ , X 是氟原子或氯原子。

17. 一种制备聚合物的方法, 其包括使包含一种或多种含氟单体的第一单体组在非水性介质中或没有任何溶剂存在下在第一自由基引发剂和含碘的含氟化合物存在下进行聚合, 制成基本无定形的聚合物, 然后, 使包含一种或多种与第一单体组不同的单体的第二单体组, 在非水性介质中或没有任何溶剂存在下在所述聚合物和第二自由基引发剂存在下进行聚合。

18. 如权利要求 17 所述的制备聚合物的方法, 其中所述的第二单体组含有含氟单体, 第二单体组聚合后可获得的聚合物基本是无定形的。

19. 如权利要求 17 或 18 所述的制备聚合物的方法, 其中所述的第一单体组与第二单体组其中之一是下述单体组 c, 而另者是下述单体组 d:

单体组 c: 带  $-SO_2X'$  基团的全氟乙烯基醚和四氟乙烯, 其中  $X'$  是氟原子或氯原子;

单体组 d: 不含离子交换基团但含有脂环结构的全氟单体, 或不含离子交换基团但含有脂环结构的全氟单体和至少一种不含离子交换基团的其他全氟

单体。

20. 如权利要求 17 或 18 所述的制备聚合物的方法, 其中所述的第一单体组与第二单体组其中之一是下述单体组 c, 而另者是下述单体组 d' :

5 单体组 c: 带-SO<sub>2</sub>X' 基团的全氟乙烯基醚和四氟乙烯, 其中 X' 是氟原子或氯原子;

单体组 d' : 不含离子交换基团但含有双键并能够环化聚合的全氟单体, 或者不含离子交换基团但含有双键并能够环化聚合的全氟单体和至少一种不含离子交换基团的其他全氟单体。

10 21. 如权利要求 17 或 18 所述的制备聚合物的方法, 其中所述的第一单体组与第二单体组其中之一是下述单体组 c, 而另者是下述单体组 e:

单体组 c: 带-SO<sub>2</sub>X' 基团的全氟乙烯基醚和四氟乙烯, 其中 X' 是氟原子或氯原子;

单体组 e: 不含离子交换基团的全氟(烷基乙烯基醚)和四氟乙烯。

15 22. 如权利要求 17-21 中任一项所述的制备聚合物的方法, 其中所述的含碘的含氟化合物是全氟烷基单碘化物。

23. 一种液体组合物, 它含有带醇式羟基的有机溶剂和含有下述链段 C' 和 D 的嵌段聚合物, 其分子量为  $5 \times 10^3 - 5 \times 10^6$ , 溶解于或分散于有机溶剂中:

20 链段 C' : 由包含带有-SO<sub>3</sub>M 基团的全氟乙烯基醚基重复单元和四氟乙烯基重复单元的共聚物构成的链段, 其中 M 是氢原子、碱金属原子或 NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, 彼此独立的 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 各为氢原子或单价有机基团, 其中全氟乙烯基醚基重复单元的含量至少为 20% (摩尔);

链段 D: 由不含离子交换基团而且主链上含有脂环结构的无定形全氟聚合物构成的链段。

25 24. 如权利要求 23 所述的液体组合物, 其中所述的链段 D 由下述聚合物构成:

30 聚(全氟(3-丁烯基乙烯基醚))、聚(全氟(烯丙基乙烯基醚))、聚(全氟(3,5-二噁-1,6-庚二烯))、聚(全氟(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯))、聚(全氟(1,3-二氧杂环戊烯))、聚(全氟(4-甲氧基-1,3-二氧杂环戊烯))、四氟乙烯/全氟(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯)共聚物或聚(全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧茂环))。

25. 一种液体组合物, 它含有带醇式羟基的有机溶剂和含有下述链段 C' :

和 E 的嵌段聚合物，其分子量为  $5 \times 10^3 - 5 \times 10^6$ ，溶解于或分散于有机溶剂中：

链段 C'': 由包含带有  $-\text{SO}_3\text{M}$  基团的全氟乙烯基醚基重复单元和四氟乙烯基重复单元的共聚物构成的链段，其中 M 是氢原子、碱金属原子或  $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ ，其中彼此独立的  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  各为氢原子或单价有机基团，其中全氟乙烯基醚基重复单元的含量至少为 20% (摩尔)；

5 链段 E: 由不含离子交换基团而含有全氟(烷基乙烯基醚)基重复单元和四氟乙烯基重复单元的无定形共聚物构成的链段，其中全氟(烷基乙烯基醚)基重复单元的含量至少为 20% (摩尔)。

## 说明书

嵌段聚合物及其制备方法  
和该聚合物电解质燃料电池

5

本发明涉及嵌段聚合物及其制备方法和含有该嵌段聚合物的液态组合物，也涉及具有含有该嵌段聚合物的电极的聚合物电解质燃料电池。

10 氢/氧燃料电池作为对地球环境基本无害的发电体系倍受关注，因为它的反应产物原则上仅为水。聚合物电解质燃料电池曾经在 Gemini 项目和生物-卫星项目中装到航天器上，但是那时电池的输出密度很低。之后，开发了性能更高的碱性燃料电池，这种碱性燃料电池被用于航天飞行器包括目前的航天飞机。

然而，随着近年来技术的发展，出于以下两个原因，聚合物电解质燃料电池再次受到关注：(1)作为聚合物电解质，开发了高传导性的膜；(2)用于  
15 气体扩散电极层的催化剂载在碳上，并且它再用离子交换树脂覆盖，由此，可能获得极其高活性。

而且目前，许多研究工作正在对制造聚合物电解质燃料电池的聚合物电解质膜/电极组件(下面简单称为组件)的方法进行着研究。

20 目前被研究的聚合物电解质燃料电池具有如 50-120℃ 那样低的工作温度，因此，作为燃料电池的辅助能源，它具有例如很难利用废热的缺点。为了克服该缺点，要求聚合物电解质燃料电池具有特别高的输出密度。另外，要求为实际应用开发一种组件，由此即使在燃料和空气的利用率很高的工作条件下，也能获得高能量效率和高输出密度。

在工作温度很低、气体利用率很高的工作条件下，在由电池反应形成水的  
25 的阴极，由于水蒸气的冷凝，可能发生电极孔隙的堵塞(溢流)。因此，为了获得长期稳定的性能，有必要保证电极斥水，以防止这种溢流。这在聚合物电解质燃料电池的场合尤其重要，由此就能在低温下获得高输出密度。

为了保证电极的斥水性，降低在电极内覆盖催化剂的离子交换树脂的离子交换能力是有效的，即使用离子交换基团含量低的离子交换树脂。然而，  
30 在这种场合中，离子交换树脂的水含量低，由此电导率会很低，电池的性能



也会很低。另外，离子交换树脂的透气性下降，由此通过离子交换树脂覆盖层向催化剂表面供应气体就会很慢。因此，反应部位的气体浓度会很低，由此，电压损耗就会变大，即，超电压浓度会很高，由此输出会下降。

因此，尝试了使用一种离子交换能力与覆盖催化剂的离子交换树脂一样高的树脂，并进一步将氟树脂例如聚四氟乙烯(下面称为 PTFE)、四氟乙烯(下面称为 TFE)/六氟丙烯(下面称为 HFP)共聚物或 TFE/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物作为斥水剂加到电极尤其阴极上，由此抑制溢流(JP-A-5-36418)。在本说明书中，A/B 共聚物表示含有 A 基重复单元和 B 基重复单元的共聚物。

然而，如果为了提供足够的斥水性而提高上述电极内斥水剂的含量，那么电极的电阻会增高，因为上述斥水剂是绝缘材料。另外当电极的厚度增高时，透气性会下降，因此导致输出下降的问题。为了补偿电极的电导率的降低，有必要例如提高作为催化剂载体的碳材料的电导率，或提高覆盖催化剂的离子交换树脂的离子电导率。然而，很难获得可同时满足足够的电导率和足够的斥水性的电极，也不容易获得可提供高输出和长期稳定的聚合物电解质燃料电池。

另外，也提出了混合氟化沥青的方法(JP-A-7-211324)，或使催化剂载体进行氟处理的方法(JP-A-7-192738)，但是仍存在一个问题：催化剂表面不能均匀地被离子交换树脂覆盖。此外，也提出了使斥水性沿电极的厚度方向具有梯度的方法(JP-A-5-251086, JP-A-7-134993)，但是制备方法很麻烦。

为了解决该问题，本发明人研究了将包含含有磺酸基团( $-\text{SO}_3\text{H}$  基团)的链段和基本没有离子交换基团的含氟链段的离子交换树脂用作电极的可能性。作为这些聚合物中的一种，可以提到的是嵌段聚合物，作为其制备方法，采用碘转移聚合的方法在 JP-B-58-4728 中有揭示。即，所揭示的是使至少两种具有不饱和键的可自由基聚合的单体，在含有碘原子的碘化合物存在下通过自由基聚合进行聚合的方法，其中为了在上述碘化合物的碳-碘键之间形成至少两种聚合物链段，形成上述各种聚合物链段的单体顺序聚合，获得多嵌段聚合物。

作为形成这些链段的单体，揭示了 TFE 和式  $\text{CF}_2=\text{CFY}'$  的单体(其中  $\text{Y}'$  表示  $-(\text{OCF}_2)_\alpha-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_\beta-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_\gamma-\text{Z}$ ，Z 是  $\text{SO}_2\text{F}$  或  $\text{SO}_3\text{M}'$ ， $\text{M}'$  是氢原子、钠原子或钾原子， $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  中每一个都是 0-3 的整数，条件是  $\alpha+\beta+\gamma>0$ )，也例举了  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 。另外，W098/43952 揭示了在  $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$

存在下,  $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$  共聚物链段(摩尔比 59/41)可通过聚合制成, 然后, 合成  $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2$  链段, 以获得由差示扫描量热法(DSC)测得吸热峰(晶体熔点)在  $275^\circ\text{C}$  的 ABA 类型的嵌段聚合物。

这种聚合物被揭示具有优良的例如电阻或耐水性。然而, 揭示的具体嵌段聚合物具有结晶度, 而且很难控制聚合, 这种嵌段聚合物几乎不溶于或不能分散于一种溶剂内。因此, 在其作为燃料电池的电极材料的应用中, 这种嵌段聚合物存在几乎不能形成电极的问题。

为了提高燃料电池的输出, 电极内的离子交换树脂需要具有高透气性和高导电性, 优选离子交换基团浓度高和水含量高的离子交换树脂。然而, 如果采用离子交换基团浓度高的离子交换树脂, 那么当长期使用时, 虽然燃料电池的透气率和电导率很高, 而且燃料电池的起始输出也很高, 也很可能发生溢流, 输出下降。

因此, 本发明的一个目的是提供可用作燃料电池的电极材料、而且具有高水含量和斥水性的嵌段共聚物, 也提供其制备方法和含有该嵌段聚合物的液体组合物, 还提供采用该嵌段聚合物的聚合物电解质燃料电池。

本发明提供这样的聚合物电解质燃料电池, 它含有膜状聚合物电解质、装在聚合物电解质一面上的阴极、装在聚合物电解质另一面上的阳极, 其中阴极包括催化剂和离子交换树脂, 离子交换树脂由包含下述链段 A 和 B 的聚合物构成:

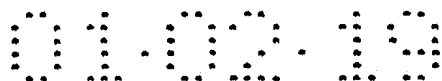
链段 A: 由含有磺酸基团的聚合物构成的链段; 和  
链段 B: 由基本不含离子交换基团的含氟聚合物制成的链段。

此外, 本发明还提供包含下述 C' 和 D 链段而且分子量为  $5 \times 10^3 - 5 \times 10^6$  的嵌段聚合物。

本发明也提供包含下述 C' 和 E 链段而且分子量为  $5 \times 10^3 - 5 \times 10^6$  的嵌段聚合物。

链段 C': 由包含带有  $-\text{SO}_2\text{X}$  基团(其中 X 是氟原子、氯原子或 OM, 其中 M 是氢原子、碱金属原子或  $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ , 其中彼此独立的  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  每个都是氢原子或单价有机基团)的全氟乙烯基醚基重复单元和四氟乙烯基重复单元的共聚物构成的链段, 其中全氟乙烯基醚基重复单元的含量至少为 20% (摩尔)。

链段 D: 由不含离子交换基团而且主链上含有脂环结构的无定形全氟聚合物构成的链段。



链段 E: 由不含离子交换基团而且含有全氟(烷基乙烯基醚)基重复单元和四氟乙烯基重复单元的无定形共聚物构成的链段, 其中全氟(烷基乙烯基醚)基重复单元的含量至少为 20%(摩尔)。

此外, 本发明还提供一种液体组合物, 它含有带醇式羟基的有机溶剂和带上述链段 C' 和 D 的嵌段共聚物或带上述链段 C' 和 E 的嵌段共聚物, 溶解于或分散于有机溶剂中。

本发明还提供该聚合物的制备方法, 它包括使包含一种或多种含氟单体的第一单体组, 在非水性介质中或没有任何溶剂存在下在第一自由基引发剂和含碘的含氟化合物存在下进行聚合, 制成基本无定形的聚合物, 然后, 使包含一种或多种与第一单体组不同的单体的第二单体组, 在非水性介质中或没有任何溶剂存在下在聚合物和第二自由基引发剂存在下进行聚合。

在附图中:

- 图 1 显示了在实施例 1 中制备的 TFE/PPVE 共聚物和嵌段聚合物的 GPC 图;
- 图 2(a)显示了在实施例 1 中制备的 TFE/PPVE 共聚物的  $^{19}\text{F}$ -NMR 图;
- 图 2(b)显示了在实施例 1 中制备的聚合物 1 的  $^{19}\text{F}$ -NMR 图;
- 图 3(a)显示了在实施例 2 中制备的 PBVE 的  $^{19}\text{F}$ -NMR 图;
- 图 3(b)显示了在实施例 2 中制备的聚合物 2 的  $^{19}\text{F}$ -NMR 图;
- 图 4(a)显示了在实施例 3 中制备的 PBVE 的  $^{19}\text{F}$ -NMR 图;
- 图 4(b)显示了在实施例 3 中制备的聚合物 3 的  $^{19}\text{F}$ -NMR 图;
- 图 5(a)显示了在实施例 4 中制备的 TFE/PSVE 共聚物的  $^{19}\text{F}$ -NMR 图;
- 图 5(b)显示了在实施例 4 中制备的聚合物 4 的  $^{19}\text{F}$ -NMR 图。

下面详细说明本发明。

在本发明中, 包含于阴极内的离子交换树脂(下面称为阴极树脂)优选将含有由带氟磺酰基( $-\text{SO}_2\text{F}$  基)和无定形链段 B 的聚合物构成的无定形链段(下面称为链段 A')的嵌段聚合物水解, 然后转化成酸形式而获得的树脂。这里, 链段 A' 和 B 两者是无定形的, 由此, 很容易由碘转移聚合形成多链段。如果它们有结晶度, 那么由于增长的自由基的反应性下降或聚合物从溶液内沉淀出来, 碘转移聚合就不会进行下去。尤其当起始聚合的链段有结晶时, 就很难引入后继的聚合链段。因此, 它们优选为无定形。

另外, 聚合物电解质燃料电池的电极通常用涂覆液体涂覆而形成, 该涂覆液体通过将催化剂分散入含有溶解于或分散于溶剂中的离子交换树脂的液

体内而制成。如果本发明阴极树脂内的链段 A' 或 B 有结晶度, 那么树脂在溶剂内的溶解性或分散性就下降, 由此, 会很难获得离子交换树脂均匀分布的电极, 而且电极的反应性会很低。

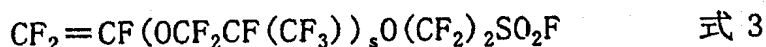
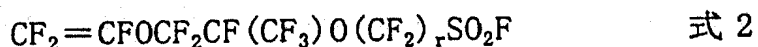
在本说明书中, 无定形聚合物指没有结晶熔点  $T_m$  或  $T_m$  低于聚合温度的  
5 聚合物。

为了使链段 A' 基本为无定形, 有必要使带  $-SO_2F$  基团的全氟乙烯基醚基重复单元在构成链段 A' 的共聚物中的含量至少为 20%(摩尔), 尤其优选至少为 25%(摩尔)。另外, 在链段 A' 含有不带  $-SO_2F$  基团的全氟(烷基乙烯基醚)基重  
10 复单元的情形下, 带  $-SO_2F$  基团的全氟乙烯基醚基重复单元和全氟(烷基乙烯基醚)基重复单元的总含量优选至少为 20%(摩尔), 尤其优选至少为 25%(摩尔)。

本发明的阴极树脂含有链段 A 和 B。从燃料电池的实际耐久性角度考虑, 链段 A 和 B 两者优选由其中全部氢原子都被氟原子取代(除了  $-SO_2X$  基团)的聚合物(在本说明书中称为全氟聚合物)制成。

15 为了提高燃料电池的输出, 优选的是电极内的离子交换树脂具有高透气性和高电导性, 而且优选的是离子交换基团的浓度和水含量也高。出于该目的, 链段 A 优选具有至少 0.5 毫当量/克干树脂的离子交换能力。构成链段 A 的聚合物是含有带磺酸基团( $-SO_3H$ )的单体基重复单元的聚合物, 或含有这种重复单元和其他单体基重复单元的聚合物, 由此离子交换能力的上限就由带  
20 磺酸基团或其前体基团的单体均聚物的离子交换能力决定, 而且决定于该单体的分子量, 它为 1.5-4 毫当量/克干树脂的水平。这里, 磺酸基团的前体基团是通过例如水解然后通过酸化而变成磺酸基团的基团, 在本说明书中, 如链段 C' 所定义的, 磺酸基团和其前体基团通常可由  $-SO_2X$  基团表示。

当带  $-SO_2X$  基团的单体作为阴极树脂的原料时, 优选带  $-SO_2F$  的全氟乙烯基醚。具体地说, 优选式  $CF_2=CF-(OCF_2CFY)_m-O_p-(CF_2)_n-SO_2F$  (其中 Y 是氟原子或三氟甲基, m 是 0-3 的整数, n 是 1-12 的整数, p 是 0 或 1)的全氟乙烯基醚化合物。在这些全氟乙烯基醚化合物中, 优选由式 1-3 中之一表示的化  
25 合物。在式 1-3 中, q 是 1-8 的整数, r 是 1-8 的整数, s 是 2 或 3。

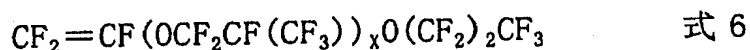
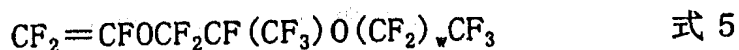


- 带-SO<sub>2</sub>F 基团的全氟乙烯基醚可以进行均聚合，但它通常与共聚单体例如
- 5 烯烃共聚，因为其自由基聚合反应性很低。作为这样的共聚单体，优选 TFE。
- 然而，除了 TFE，或代替 TFE，下述单体也可以进行共聚。这里，下述单体的加入量可以为这样的范围：使形成的链段在例如广角 X 射线散射测量中基本没有结晶度，而且如果加入它们，那么优选的是，它们的加入使可获得的链段结晶度最大为 10%，优选最大为 5%，更优选最大为 2%。带-SO<sub>2</sub>F 基团的全氟乙烯基醚的加入量的优选范围随加入单体而变，但通常相对于 TFE 最多为 20%(摩尔)。另外，作为加入单体，也可以采用全氟单体以外的单体，但从耐久性的角度考虑，优选使用全氟单体。

- 15 三氟氯乙烯、三氟乙烯、1,1-二氟乙烯、氟乙烯、乙烯、全氟(3-丁烯基乙烯基醚)(下面称为 BVE)、全氟(烯丙基乙烯基醚)、全氟(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯)(下面称为 PDD)、全氟(1,3-二氧杂环戊烯)、全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧茂环)、全氟(3,5-二噁-1,6-庚二烯)、全氟(4-甲氧基-1,3-二氧杂环戊烯)、丙烯、全氟(α-烯烃)例如六氟丙烯、(全氟烷基)乙烯例如(全氟丁基)乙烯、(全氟烷基)丙烯例如 3-全氟辛基-1-丙烯和全氟(烷基乙烯基醚)(其中烷基可以具有支链结构，或可以含有醚键类的氧原子，下面的所称的“烷基”具有同样的意思)。

- 20 全氟(烷基乙烯基醚)优选是式  $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFZ})_t-\text{O}-\text{R}^f$  的全氟乙烯基醚化合物。在该式中，t 是 0-3 的整数，z 是氟原子或三氟甲基，R<sup>f</sup> 是线型或支链 C<sub>1-12</sub> 全氟烷基(在本说明书中，下面所用的 R<sup>f</sup> 具有同样的意思)。

- 25 式  $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFZ})_t-\text{O}-\text{R}^f$  的全氟乙烯基醚化合物优选是由式 4-6 中之一表示的化合物。在式 4-6 中，v 是 1-8 的整数，w 是 1-8 的整数，x 是 2 或 3。



- 30 具体地说，链段 A 优选由带有磺酸基团的 TFE/全氟乙烯基醚的共聚物构成的链段(链段 C，条件是由带磺酸基团或-SO<sub>2</sub>X 基团的共聚物构成的链段称作

链段 C')。带磺酸基团的 TFE/全氟乙烯基醚的共聚物可以是结晶的或无定形的。为了获得无定形共聚物,有必要使带磺酸基团的全氟乙烯基醚基重复单元在共聚物中的含量至少为 20%(摩尔),更优选最多为 25%(摩尔)。

5 另一方面,构成链段 B 的聚合物是基本不含离子交换基团的含氟聚合物,它是共聚单体例如列举为与链段 A 中带-SO<sub>2</sub>F 基团的全氟乙烯基醚共聚的单体的氟烯烃的均聚物,或其至少两种类型的共聚物,而且它优选是无定形的。尤其优选的是由不含离子交换基团而在主链上含有脂环结构的全氟聚合物构成的链段(链段 D),例如可通过原料的环化聚合获得的聚合物,或可通过环状单体的聚合而获得的聚合物。如果离子交换树脂含有链段 D,那么它就具有在  
10 溶剂中的良好溶解性。

这里,“在其主链上含有脂环结构”指重复单元中脂环结构内的至少一个碳原子被聚合物的主链共同拥有。另外,在本说明书中,“不含离子交换基团的聚合物(或单体)”也不含能够通过例如水解转化成离子交换基团的“离子交换基团前体”。

15 下述聚合物可以提到作为构成链段 D 的聚合物的具体优选例子:

可通过作为原料的单体的环化聚合而获得的聚合物,例如 BVE 的均聚物(下面称为 PBVE)、聚(全氟(烯丙基乙烯基醚))或聚(全氟(3,5-二噁-1,6-庚二烯));

20 可通过上述可环化聚合单体与至少一种不含离子交换基团的其他全氟单体共聚而获得的聚合物;

可通过环状单体的聚合而获得的聚合物,例如 PDD 的均聚物(下面称为 PPDD)、聚(全氟(1,3-二氧杂环戊烯))、聚(全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧茂环))或聚(2,2,4-三氟-5-三氟甲氧基-1,3-二氧杂环戊烯);和可通过上述环状单体与至少一种不含离子交换基团的其他全氟单体共聚而获得的聚合  
25 物,例如 TFE/PDD 共聚物。

这里,上述环状单体和可环化聚合的单体两者都给出无定形链段,因此,可以以任选比率进行共聚。

所述至少一种不含离子交换基团的全氟单体可以例如是全氟( $\alpha$ -烯烃)例如 TFE 或六氟丙烯或全氟(烷基乙烯基醚)。与能够包含于链段 A 内的全氟(烷基乙烯基醚)一样,上述全氟(烷基乙烯基醚)优选式  $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFZ})_t-\text{O}-\text{R}^f$  的全氟乙烯基醚化合物,尤其由式 4-6 之一表示的化合物。

这种单体可以以不使链段 D 结晶的用量范围进行共聚。具体地说，在 TFE 的情形下，优选在链段 D 内最多为 50% (质量)。其他的全氟 ( $\alpha$ -烯烃) 或全氟 (烷基乙烯基醚) 虽然显示不出结晶度，但是聚合反应性低，为了提高链段 D 的分子量至一定量，它们在链段 D 内含量优选最多为 50% (质量)。

- 5 另外，作为构成链段 B 的聚合物，也可以优选使用线型含氟聚合物。这种线型含氟聚合物的具体例子包括 TFE/六氟丙烯共聚物和 TFE/全氟 (烷基乙烯基醚) 共聚物。在阴极树脂由碘转移聚合方法制备的情形下，如上所述，优选的是构成各个链段的聚合物是无定形的；而在上述线型含氟聚合物含有 TFE 基重复单元的情形下，通过提高与 TFE 共聚的共聚单体基重复单元的含量，  
10 就可以使聚合物为无定形。

这里，全氟 (烷基乙烯基醚) 优选  $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFY})_t-\text{O}-\text{R}^f$ 。式中 Y 是氟原子或三氟甲基，t 是 0-3 的整数。作为式  $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CFY})_t-\text{O}-\text{R}^f$  的全氟乙烯基醚化合物的优选例子，可以提到的是式 4-6 的化合物。

- 在线型含氟聚合物中，可以使用结晶或无定形的 TFE/全氟 (烷基乙烯基醚) 共聚物。为了获得无定形的该共聚物，有必要使全氟 (烷基乙烯基醚) 基的重复单元在共聚物中的含量至少为 20% (摩尔)，更优选至少 25% (摩尔)。在本说明书中，这种由含有至少 20% (摩尔) 全氟 (烷基乙烯基醚) 基重复单元的无定形 TFE/全氟 (烷基乙烯基醚) 共聚物构成的链段称为链段 E。全氟 (烷基乙烯基醚) 的聚合反应性低，为了将链段 E 的分子量提高到一定程度，优选最多为 50% (摩尔) 的全氟 (烷基乙烯基醚)。  
20

优选含有链段 E 的阴极树脂，因为其在溶剂中的溶解性良好。另外，优选包含含有链段 E 的阴极树脂的阴极，因为其透气性优良。

- 本发明的阴极树脂的分子量优选  $5 \times 10^3$ - $5 \times 10^6$ ，尤其优选  $1 \times 10^4$ - $3 \times 10^6$ 。另外，在构成阴极树脂的嵌段聚合物中，链段 A 与链段 B 的质量比率优选 95/5-5/95，尤其优选 80/20-40/60。此外，链段 A 和 B 每个分子量都优选  $1 \times 10^3$ - $5 \times 10^6$ ，尤其优选  $2 \times 10^3$ - $2 \times 10^6$ 。这里，在 ABA 类的嵌段聚合物情形下，链段 A 的分子量是全部链段 A 的分子量，即从嵌段聚合物总分子量中减去链段 B 的分子量而获得的分子量。  
25

- 当组成和分子量如上所述进行控制时，很可能发生链段 A 与链段 B 之间的相分离，由此就能够保证良好的透气率、质子的电导率和斥水性。此外，当嵌段聚合物溶解于或分散于溶剂时，如果分子量太高，就很难使它溶解于  
30

或分散于溶剂中。

在本发明制备聚合物的方法中，第一单体组在非水性介质中或没有任何溶剂存在下在第一自由基引发剂和含碘的含氟化合物存在下进行聚合，接着，第二单体组在所获得的聚合物和第二自由基引发剂存在下，在与上述相似的条件下进行聚合。这里，第一自由基引发剂和第二自由基引发剂可以相同或不同。另外，第一单体组和第二单体组分别包含一种或多种单体，而且两者彼此不同。

通过上述方法获得本发明中作为阴极树脂的优选聚合物，即本发明的嵌段聚合物。即，通过采用下述单体组 c 作为第一单体组和下述单体组 d、d' 或 e 作为第二单体组，或采用下述单体组 d、d' 或 e 作为第一单体组和下述单体组 c 作为第二单体组获得。

单体组 c：带 $-\text{SO}_2\text{X}'$ 基团的全氟乙烯基醚（其中 $\text{X}'$ 是氟原子或氯原子）和四氟乙烯；

单体组 d：不含离子交换基团但含有脂环结构的全氟单体，或不含离子交换基团但含有脂环结构的全氟单体和至少一种不含离子交换基团的其他全氟单体。

单体组 d'：不含离子交换基团但含有双键并能够环化聚合的全氟单体，或者不含离子交换基团但含有双键并能够环化聚合的全氟单体和至少一种不含离子交换基团的其他全氟单体。

单体组 e：不含离子交换基团的全氟（烷基乙烯基醚）和四氟乙烯。

即，由通过碘转移聚合而制备嵌段聚合物的方法，通过引入链段 C（或 C'）和链段 D 或链段 E，就能够获得本发明的嵌段聚合物。即，作为构成链段 C（或 C'）或链段 D（或 E）的聚合物的原料的单体，在含碘的含氟化合物存在下进行聚合，接着，作为构成其他链段的聚合物的原料的单体，在所获得的聚合物存在下进行聚合。此时，作为制备链段 A 的单体，优选使用带 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基团或 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团的单体，并在聚合后使 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基团或 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团转化成磺酸基团。

在碘转移聚合的情形下，下述化合物可以例如提到作为所使用的含碘的含氟化合物：

碘全氟甲烷、碘全氟乙烷、1-碘全氟丙烷、2-碘全氟丙烷、1-碘全氟丁烷、2-碘全氟丁烷、2-碘全氟异丁烷、1-碘全氟戊烷、1-碘全氟己烷、1-碘全氟辛烷、1-碘全氟壬烷、碘全氟环丁烷、2-碘全氟（1-环丁基）乙烷、碘全



氟环己烷、碘二氟甲烷、碘氟甲烷、2-碘-1-氢全氟乙烷、3-碘-1-氢全氟丙  
 烷、碘氯二氟甲烷、碘二氯氟甲烷、2-碘-1,2-二氯-1,1,2-三氟乙烷、4-碘-  
 1,2-二氯全氟丁烷、6-碘-1,2-二氯全氟己烷、4-碘-1,2,4-三氯全氟丁烷、1-  
 碘-2,2-二氢全氟丙烷、1-碘-2-氢全氟丙烷、碘三氟乙烯、3-碘全氟丙烯、4-  
 5 碘全氟(1-戊烯)和 4-碘-5-氯全氟(1-戊烯); 1,3-二碘全氟丙烷、1,4-二碘全  
 氟丁烷、1,3-二碘-2-氯全氟丙烷、1,5-二碘-2,4-二氯全氟戊烷、1,8-二碘  
 全氟辛烷、1-碘全氟癸烷、1,12-二碘全氟十二烷、1,16-二碘全氟十六烷和 1,2-  
 双(碘二氟甲基)全氟环丁烷; 2-碘-1,1,1-三氟乙烷、1-碘-1-氢全氟丙烷、2-  
 碘-2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷、2-碘-2-氯-1,1,1-三氟乙烷、2-碘全氟乙基  
 10 全氟乙烯基醚、2-碘全氟乙基全氟异丙基醚、3-碘-2-氯全氟丁基全氟甲基硫  
 醚和 3-碘-4-氯全氟丁酸。

使作为链段 C' 原料的单体在上述含碘的含氟化合物存在下聚合, 然后,  
 从体系中排出留在聚合体系中的单体, 向体系中加入作为链段 D 或 E 的原料  
 的单体, 随后再进一步聚合, 就能够获得二元嵌段聚合物。另外, 也能够合  
 15 适地采用链段 D 或 E 聚合后, 使作为链段 C' 的原料的单体进行聚合的方法。  
 如式 1-3 所示的带有  $\text{-SO}_2\text{F}$  基团的全氟乙烯基醚化合物具有低聚合反应性, 由  
 此, 很难提高转化成聚合物的转化率, 甚至在聚合后, 也有大量单体留在体  
 系内。另外, 沸点不高的单体也不容易从聚合体系排出。

因此, 为了不从聚合体系中排出起始形成的链段而合成随后的链段, 首  
 20 先, 具有高聚合反应性的可环化聚合单体例如 BVE、全氟(烯丙基乙烯基醚)或  
 全氟(3,5-二噁-1,6-庚二烯), 或环状单体例如 PDD、全氟(1,3-二氧杂环戊  
 烯)、全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧杂环戊烯)或全氟(4-甲氧基-1,3-二氧  
 杂环戊烯)进行聚合形成链段 D, 而且在后面的阶段, 带  $\text{-SO}_2\text{F}$  基团的全氟乙烯  
 基醚化合物进行聚合, 形成链段 C', 由此就能够容易地获得嵌段聚合物。

25 另外, 首先, 优选使用全氟单碘化物(含有一个碘原子而且所有其他的连  
 接到碳原子上的原子都是碘原子和氧原子以外的氟原子)、更优选全氟烷基单  
 碘化物作为碘转移聚合中的碘化合物, 制备链段 D, 接着, 制备链段 C' 部分,  
 由此, 全氟烷基就能够引到不含离子交换基团的链段 D 的末端, 而且能够获  
 得具有高斥水性的聚合物。

30 用进一步聚合的单体代替残留在聚合体系中的单体, 就能够重复聚合,  
 获得多嵌段聚合物。在进行上述的单体替换时, 末端带碘原子的聚合物可以

被分离，并再次加入后继的聚合。另外，在不分离聚合物的情形下，也可以从反应体系中排出单体，然后，可以加入后继聚合的单体。当残留单体是气态单体或低沸点单体时，就可以适宜地采用后一排出残留单体的方法。在单体具有高聚合反应性的情形下，例如环状单体或可环化聚合的单体，在第一阶段进行聚合，单体向聚合物的转化率高，随后聚合的单体可以加到体系中，而不必在聚合之后排出残留单体，由此，就能够获得与排出第一阶段的单体的情形基本相同的聚合物。

聚合在形成自由基的条件下进行。在本发明的方法中，聚合在非水性介质内进行，或在不存在溶剂的条件下进行。通常采用辐射射线例如紫外光、 $\gamma$ -射线或电子束照射的方法，或者加入通常用于自由基聚合的自由基引发剂的方法。在本发明的实施例中，采用后一方法。聚合温度通常是 20-150℃。自由基引发剂可以例如是双(氟酰基)过氧化物、双(氯氟酰基)过氧化物、二烷基过氧化二碳酸酯、二酰基过氧化物、过氧酯或偶氮化合物。

聚合在非水性介质内进行的情形下，从处理效率的角度考虑，所用溶剂的沸点通常是 20-350℃，优选是 40-150℃。可以作为有用溶剂提到的是例如下述溶剂：

多氟三烷基胺化合物例如全氟三丁胺或全氟三丙胺；

氟代烷例如全氟己烷、全氟辛烷、全氟癸烷、全氟十二烷、全氟(2,7-二甲基辛烷)、2H,3H-五氟戊烷、1H-全氟己烷、1H-全氟辛烷、1H-全氟癸烷、1H,4H-全氟丁烷、1H,1H,1H,2H,2H-全氟己烷、1H,1H,1H,2H,2H-全氟辛烷、1H,1H,1H,2H,2H-全氟癸烷、3H,4H-全氟(2-甲基戊烷)或 2H,3H-全氟(2-甲基戊烷)；

氯氟烷例如 3,3-二氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷、1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷或 1,1-二氯-1-氟乙烷；

分子末端没有双键的氟烯烃，例如六氟丙烯的二聚体或六氟丙烯的三聚体；

多氟环烷，例如全氟萘烷、全氟环己烷、全氟(1,2-二甲基环己烷)、全氟(1,3-二甲基环己烷)、全氟(1,3,5-三甲基环己烷)或全氟(二甲基环丁烷)(结构异构没有限制)；

全氟环醚化合物例如全氟(2-丁基四氢呋喃)；

氢氟醚例如正-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCH<sub>3</sub>、正-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、正-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OCHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、正-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、

正- $C_4F_9OCH_3$ 、异- $C_4F_9OCH_3$ 、正- $C_4F_9OC_2H_5$ 、异- $C_4F_9OC_2H_5$ 、正- $C_4F_9OCH_2CF_3$ 、正- $C_5F_{11}OCH_3$ 、正- $C_6F_{13}OCH_3$ 、正- $C_5F_{11}OC_2H_5$ 、 $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCH_3$ 、 $CF_3OCHFCH_2OCH_3$ 、 $CF_3OCHFCH_2OC_2H_5$ 或正- $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCHFCH_3$ 、含氟的低分子量聚醚或叔丁醇。

5 这些溶剂可以单独使用，或作为其中两种或多种的混合物使用，除了这些溶剂，很多其他化合物也可以用作溶剂。氯氟烃例如 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、1,1,1-三氯-2,2,2-三氟乙烷、1,1,1,3-四氯-2,2,3,3-四氟丙烷和 1,1,3,4-四氯-1,2,2,3,4,4-六氟丁烷，从技术上可以使用，但是从保护地球环境的角度考虑，它们不是优选的。另外，聚合也能够利用液化或超临界二氧化碳来实施。

10 在悬浮聚合或乳液聚合的情形下，聚合能够在水或水与上述溶剂的混合体系中进行。然而，在本发明的方法中，聚合物由上述非水性介质内的聚合或由本体聚合(没有溶剂存在的聚合)而获得。在本发明中采用这种聚合方法的原因如下所述。

15 在悬浮聚合中，在聚合期间由于单体而溶胀的聚合物颗粒很可能彼此粘合，形成大的团粒，由此，就很难实现平稳聚合。另一方面，在乳液聚合中，很难控制聚合物的性能。例如，在链段 A 由  $TFE/CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3H$  共聚物构成的情形下，就不容易通过通常的乳液聚合方法，采用通常用于含氟聚合物的乳液聚合中的乳化剂例如  $C_7F_{15}CO_2NH_4$  或  $C_8F_{17}CO_2NH_4$ (结构异构体不受限制)获得具有高离子交换能力的链段 A。

20 例如对于 100 份(质量)水，加入 20 份(质量)  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$  和 0.2 份(质量)正- $C_8F_{17}CO_2NH_4$  作为乳化剂，在  $57^\circ C$  下聚合，在 TFE 为 0.2MPa(表压)的聚合压力下，仅可获得离子交换能力不高于 0.2 毫当量/克干树脂的聚合物。认为这归因于上述带有  $-SO_2F$  基团的乙烯基醚单体的乳化很困难的事实，由此，在聚合处，上述乙烯基醚单体就不能  
25 从单体液滴平稳地供应到胶束。因此，为了由常规方法获得离子交换能力高的聚合物，就有必要通过进一步降低聚合压力来减小聚合体系内的 TFE 浓度，但是由于所形成聚合物的离子交换能力对聚合压力的依赖性会变得过大，而且压力的很小变化，就会使聚合物的性能例如离子交换能力和分子量发生很大的变化，所以它不是优选的。

30 作为解决该方法的问题，提出了利用超声波或乳化设备(JP-A-60-250009, JP-A-62-288617)进行初步乳化的方法，或者采用特定乳化剂例如带

有长烷基链的乳化剂、带有醚链的乳化剂或带有磺酸盐类型官能团的乳化剂 (JP-A-62-288614, JP-A-62-288615, JP-A-62-288616) 的方法。然而, 由于聚合物性能对初步乳化的条件很敏感, 所以进行初步乳化的方法在可重现性方面存在问题。采用特定乳化剂的方法存在这样的问题: 很难得到它, 或成本会很高。也提出了将可溶于水的有机溶剂例如叔丁醇加入聚合体系的方法 (JP-A-6-184244), 但它在废水处理方面存在问题。

另外, 为了实施具有良好可重现性的乳液聚合以获得离子交换能力高的聚合物, 有必要即使在聚合的较后阶段, 也存在大量带有  $-SO_2F$  基团的乙烯基醚单体, 由此, 就不能提高乙烯基醚单体的转化率。因此, 需求聚合后回收单体的方法。

在非水性介质内的聚合中或本体聚合中, 单体能够如下所述容易地被回收。即, 有可能采用蒸馏使聚合物凝结并洗涤然后过滤而获得的液体, 或由离心分离而获得的液体的方法, 或通过聚合后加热溶液或浆液以减压蒸馏单体/溶剂从而回收单体的方法。另一方面, 在从由乳液聚合获得的胶乳中回收单体的情形下, 如果尝试通过凝结聚合物来回收单体, 那么凝结的聚合物会由于单体而溶胀, 而且由于它很粘而很难处理。

另外, 如果在水、含氟单体和/或含氟溶剂和含氟聚合物共存的状态下进行搅拌, 那么很可能形成悬浮状态的液体产物, 它们的分离会很困难。另外, 在水和单体共存时, 氢氟酸很可能形成副产物, 由此, 可能会存在腐蚀设备的问题。在减压下回收单体的方法中或在共存水时通过用溶剂洗涤来回收单体的方法中, 也会产生同样的问题。向胶乳中加入特定的含氟溶剂来萃取和回收单体的方法是可行的, 但存在这样的问题: 胶乳在萃取过程中会受到损害, 或胶乳会吸去一定量的萃取溶剂。

此外, 在乳液聚合中, 除了其中形成聚合物的胶束, 也存在其他胶束。因此, 如果后继聚合开始于不含起始聚合的链段的胶束内, 那么就很可能形成聚合物共混物 (构成链段 A 或它们的前体的聚合物与构成链段 B 的聚合物的混合物), 而不是嵌段聚合物。

然而, 通过对聚合物具有高亲合力的非水性介质内的聚合或者通过本体聚合, 就可保持聚合物增长末端的聚合反应性, 由此就不会发生上述问题。在起始制备的链段没有结晶度的情形下, 在后继聚合中, 起始制备的链段能够均匀地溶解于上述非水性介质或单体内, 由此就能够平稳地进行嵌段聚合

反应。另外，即使当起始聚合的链段不会完全溶解，它们也会充分溶胀，由此，就能够通过聚合保证增长末端的反应性，由此，就能够进行嵌段聚合反应。这里，如果起始结晶的链段进行聚合，那么在后继聚合中，嵌段聚合反应就很难平稳地进行，这不是所期望的。

- 5 这样制成的聚合物内的 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基团，当它们在含有碱例如 $\text{NaOH}$ 或 $\text{KOH}$ 的水中或水与极性溶剂例如二甲基亚砷或醇例如甲醇或乙醇的溶剂混合物中水解时，会转化成 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团和 $-\text{SO}_3\text{K}$ 基团。另外，如果它们用酸性水溶液例如盐酸、硫酸或硝酸处理时，它们就会转化成酸的形式，由此 $\text{Na}$ 或 $\text{K}$ 离子被质子置换，形成磺酸基团( $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团)。水解并转化成酸的形式通常在 $0-120^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

现在，参照一个例子来说明制备本发明嵌段聚合物的方法，该例子中链段A由带 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基团的单体制成。然而，当嵌段聚合物由带 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团的单体制备时，例如当聚合物用于聚合物电解质燃料电池时，就可以以同样的方式制备，所述基团在使用前转化成磺酸基团。

- 15 本发明的嵌段聚合物具有无定形链段D或不含离子交换基团的链段E，而且没有结晶度，由此 $-\text{SO}_2\text{X}$ 内的 $\text{X}$ 表示 $-\text{OM}$ ，其中 $\text{M}$ 是氢原子、碱金属原子或 $\text{NH}_4$ ，它能够溶解于或很好地分散于带 $-\text{OH}$ 基团的有机溶剂，尤其带醇式羟基的有机溶剂内。另外，其中本发明嵌段聚合物内的 $-\text{SO}_2\text{X}$ 基团被 $-\text{SO}_3\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ 基团取代(其中彼此独立的 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 每个都是氢原子或 $\text{C}_{1-5}$ 的烷基，条件是 $\text{R}^1$ - $\text{R}^4$ 中的至少一个不是氢原子)的嵌段聚合物，也能够溶解并良好地分散于带有 $-\text{OH}$ 基团的有机溶剂内。

- 20 这种溶剂可以例如是甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3,3-五氟-1-丙醇、2,2,3,3-四氟-1-丙醇、4,4,5,5,5-五氟-1-戊醇、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇、3,3,3-三氟-1-丙醇、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己醇或3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-1-辛醇。另外，除了醇之外，还可以采用带有羧基的有机溶剂例如乙酸。然而，溶剂并不限于该具体例子。

- 25 这种带有 $-\text{OH}$ 基团的有机溶剂可以以混合物形式使用，或可以以与水或其他含氟溶剂的混合物形式使用。作为所述的其他含氟溶剂，可以列举的是在上述非水性溶剂内的聚合的优选含氟溶剂所示出的含氟溶剂。当采用混合溶剂时，带有 $-\text{OH}$ 基团的有机溶剂的优选含量至少为10%，尤其优选至少为20%，以溶剂的总质量为基准。

当采用混合溶剂中，嵌段聚合物可以从开始就溶解于或分散于混合溶剂中，但它可以首先溶解于带有-OH 基团的有机溶剂内，然后其他溶剂可以与之混合。

另外，本发明的嵌段聚合物几乎不溶于水。然而，如果它溶解于带有-OH 基团的有机溶剂内，那么就可以加水到所获得的溶液内，而不使聚合物沉淀。有人认为离子交换基团与溶剂相互作用，使聚合物能够以稳定态存在于液体中。另外，通过加热带-OH 基团的有机溶剂的蒸馏并加入水的操作，或者通过用离心分离器对聚合物重复浓缩并加入水的操作，也有可能制成基本不含有机溶剂的聚合物的水分散液。本发明嵌段聚合物的溶解通常在室温至 150℃ 的温度下进行。

当采用通过将嵌段聚合物溶解于或分散于水或含有上述带-OH 基团的有机溶剂的溶剂内而获得的液体组合物制备聚合物电解质熔融燃料电池的电极时，就可能获得气体扩散性能优良的气体扩散电极。尤其当所获得的电极用作阴极时，它的透氧性能优良，而且因此是优选的。这种液体组合物中的嵌段聚合物浓度优选 1-50%，尤其优选 3-30%，以液体组合物的总质量为基准。如果浓度过低，制备电极时就需要大量的有机溶剂，而且如果浓度过高，液体的粘度就会过高，处理效率会差。

通过使用本发明中阴极树脂的溶液或分散液，例如上述液体组合物，就可以采用常规方法制备聚合物电解质燃料电池的电极。即，优选的是载有铂催化剂细颗粒的导电碳黑粉末混入并分散入上述溶液或分散液，并使用所获得的均匀分散液，由下面两种方法中的任一种获得膜/电极组件。第一种方法是这样的方法，其中上述分散液涂覆到阳离子交换膜的两面并干燥，接着，粘合到碳布或碳纸上。第二种方法是这样的方法，其中上述分散液涂覆到碳布或碳纸上，接着干燥，然后粘合到阳离子交换膜上。

在本发明中，从电极的电导率 and 水的可排放性角度考虑，包含于阴极和阴极树脂内的催化剂与阴极树脂的重量比优选为 40/60-95/5。这里，在催化剂载在载体例如碳上的情形下，催化剂的质量包括载体的质量。

此外，本发明的阴极树脂可以由含有链段 A 和链段 B 的单一树脂构成，但它可以是其与带磺酸基团的常规全氟聚合物的混合物。这种聚合物可以例如是将由式 1-3 中任一式表示的单体/TFE 的共聚物、或由式 1-3 中任一式表示的单体/TFE/由式 4-6 中任一式表示的单体的三元共聚物水解，然后转化成

酸的形式而获得的聚合物。在混合物的情形下，含有链段 A 和链段 B 的树脂比率优选至少为 20%，尤其优选至少为 50%，以阴极树脂的总质量为基准。

本发明的阴极树脂优选含有链段 A 和链段 B，尤其优选含有链段 C 和链段 D。然而，它也可以含有链段 C、链段 D 和链段 E。即，它可以含有至少两种链段 A 和/或至少两种链段 B。

另外，本发明的阴极树脂可以含有至少两种链段 A 或链段 B，而且它可以是 AB 类型、ABA 类型、BAB 类型、ABAB 类型……（A、B 分别表示链段 A 和链段 B）。另外，其他链段的含量不高于 30%（质量），处于不损害链段 A 的离子电导率或链段 B 的斥水性功能的范围内。所述其他链段可以例如是由带有羧基的聚合物构成的链段、由带有磷酸基的聚合物构成的链段或由带有羟基的聚合物构成的链段。

本发明中的阳极可与阴极相同。然而，它可以由先前通常使用的气体扩散电极制成。阳极以与阴极相同的方式制成，可获得膜/电极组件，其中阳极装在膜的一面上，而阴极装在膜的另一面上。获得的膜/电极组件可以例如夹在由例如导电碳板构成的隔离件之间，并组装入电池，以获得本发明的聚合物电解质燃料电池，所述碳板带有为通过燃料气体或含氧的氧化气体（例如空气、氧气等）而形成的凹槽。

另外，本发明的嵌段聚合物可以制成为模塑制品例如熔融成型例如挤出成型型的膜。例如，在嵌段聚合物带有  $-SO_2F$  基团的情形下，为了进行熔融成型而不使  $-SO_2F$  基团热分解，优选的是各个链段的玻璃化转变温度  $T_g$  或结晶的熔点  $T_m$ （如果链段具有结晶熔点）最高为  $270^\circ C$ 。 $-SO_2F$  基团的热分解在  $350^\circ C$  或更高温度下就变得明显，但在成型机器内停留时间长的情形下，即使在较低的温度下也会发生分解。另一方面，为了保证熔体的流动性，有必要在比  $T_g$  或  $T_m$  高至少  $30-40^\circ C$  的温度下进行成型。因此，为了保证熔融成型能够在稳定化的条件下进行的温度， $T_g$  或  $T_m$  优选最高为  $270^\circ C$ 。这里，在存在多个  $T_g$  或  $T_m$  的情形下，所有的  $T_g$  或  $T_m$  都优选最高为  $270^\circ C$ 。

通常在嵌段聚合物的各个链段相互不溶的情形下，这种嵌段聚合物就具有基于各个链段的多个  $T_g$ ，而在各个链段的相容性良好的情形下，这种嵌段聚合物就具有一个  $T_g$ ，该温度位于各个链段  $T_g$  之间。（L.E.Nielsen 的“聚合物和复合物的力学性能”，由 Shigeharu Onoki 译，第一版、第七次印刷，第 129-133 页，Kabushiki Kaisha Kagaku Dojin(1976)）。具体地说，构成

本发明嵌段聚合物各个链段的优选聚合物的  $T_g$  如下所述。构成至少 20% (摩尔)  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$  (下面称为 PSVE) 基重复单元的共聚物的  $T_g$ : 低于  $100^\circ C$ ; PBVE 的  $T_g$ :  $108^\circ C$ ; 聚(全氟(烯丙基乙烯基醚))的  $T_g$ :  $69^\circ C$ ; 聚(全氟(3,5-二噁-1,6-庚二烯))的  $T_g$ :  $78^\circ C$ ; 聚(全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧杂环戊烯))的  $T_g$ :  $130^\circ C$ ; 聚(全氟(1,3-二氧杂环戊烯))的  $T_g$ :  $180^\circ C$ ; 聚(全氟(4-甲氧基-1,3-二氧杂环戊烯))的  $T_g$ :  $162^\circ C$ ; TFE/PDD 共聚物(摩尔比 35:65)的  $T_g$ :  $160^\circ C$ ; TFE/PDD 共聚物(摩尔比 13:87)的  $T_g$ :  $240^\circ C$ 。

因此, 单独由这样的链段构成的嵌段聚合物: 该链段由  $T_g$  低于  $270^\circ C$  的聚合物构成, 如上所述, 不会具有超过  $270^\circ C$  的  $T_g$ , 与各个链段的相容性无关。因此, 这种嵌段聚合物可容易地熔融成型。

另外, 例如 PPDD 的  $T_g$  是  $335^\circ C$ , 但其与 TFE/PSVE 共聚物的相容性良好, 而且因此, 就能够控制含有由 PPDD 构成的链段和由 TFE/PSVE 共聚物构成的链段的嵌段聚合物的  $T_g$  最高为  $270^\circ C$ 。然而, 如果该嵌段聚合物水解, 那么各个链段就不会互溶。

下面, 将参照实施例(实施例 1-5)和对比例(实施例 6)进一步详细说明本发明, 但是应当明白, 本发明决不限于这些具体的实施例。

在下面的实施例中, 将使用下面的缩写:

PPVE:  $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ ;

IPP:  $(CH_3)_2CHOC(=O)OOC(=O)OCH(CH_3)_2$ ;

HCFC141b:  $CH_3CCl_2F$ ;

HCFC225cb:  $CClF_2CF_2CHClF$ 。

在下述实施例的各例中制备的 AB 类、ABA 类或 BAB 类(A 和 B 分别表示链段 A 和链段 B)的嵌段聚合物中, 如下所述获得各个链段和总聚合物的分子量和离子交换能力。以这种方式获得的每个实施例的聚合物性能如表 1 所示。

这里, ABA 类型嵌段聚合物的链段 A 的分子量表示引入聚合物链的总链段 A 的分子量(从总嵌段聚合物的分子量中减去链段 B 的分子量而获得的分子量)。这同样适用 BAB 类型。

在表 1 和 2 中, 离子交换能力的单位是毫当量/克干树脂。另外, 表 1 中, A 和 B 分别表示链段 A 和链段 B。

首先制备链段 A 的情形

关于首先制备的链段 A, 由滴定获得离子交换能力, 作为聚甲基丙烯酸甲



酯计算得到的数均分子量由尺寸排除色谱(下面称为 GPC)(仪器: SEC HLC-8020, 由 TOSOH CORPORATION 制造, 流动相: HCFC225cb/1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟-2-丙醇(体积比 99/1), 柱子: Plgel 5 微米的 MIXED-C 两个柱子, 由 Polymer Laboratory Co. 制造)获得。然后, 由嵌段共聚获得的含有链段 B 的总嵌段聚合物的离子交换能力由滴定测得。从链段 A 的离子交换能力和总嵌段聚合物的离子交换能力, 就可获得链段 B 与链段 A 的质量比, 并计算链段 B 的分子量。另外, 使用上述链段 A 的分子量, 可计算总嵌段聚合物的分子量。

#### 首先制备链段 B 的情形

从由嵌段共聚获得的总嵌段聚合物的离子交换能力和由  $^{19}\text{F}$ -NMR(溶剂: 全氟苯, 标定物:  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\delta(\text{ppm})$ )获得的链段 A 的离子交换能力, 就可获得链段 B 与链段 A 质量比。以与上述相同的方式, 采用由 GPC 获得的链段 B 的分子量, 就可计算链段 A 的分子量和总嵌段聚合物的分子量。

下面, 将说明嵌段聚合物的制备实施例, 所获得聚合物的离子交换能力和分子量如表 1 所示。

15

#### 实施例 1

(TFE/PPVE 共聚物)-(TFE/PSVE 共聚物)嵌段共聚物的制备

#### TFE/PPVE 共聚物链段的合成

向容量为 1 升的脱气高压反应釜内加入 4.5 克 1-碘全氟丁烷( $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ )和 706.5 克 PPVE, 然后加热到  $40^\circ\text{C}$ 。注入 88 克 TFE 之后, 将 5.36 克 IPP 与 78.2 克 HCFC225cb 混合而得到的 5 毫升溶液注入以引发聚合。保持压力恒定(表压为 0.66MPa)的同时, 继续聚合。当聚合速率减小时, 再加入上述 IPP 溶液, 以继续聚合。IPP 的总加入量是 1.6 克。当加入 80 克 TFE 时, 停止加热, 清除 TFE 以终止聚合。将获得的溶液倒入 HCFC141b 进行絮凝, 然后洗涤, 过滤并干燥, 获得 152 克白色聚合物。

25

聚合物是 TFE/PPVE 共聚物, 其中 TFE 基重复单元与 PPVE 基重复单元的摩尔比率是 72:28。另外, 聚合物室温下是有弹性的。

#### (TFE/PPVE 共聚物)-(TFE/PSVE 共聚物)嵌段共聚物的制备

向容量为 1 升的高压反应釜内加入 80 克上述 TFE/PPVE 共聚物, 脱气之后, 加入 778.5 克 PSVE, 然后加热到  $40^\circ\text{C}$ , 并搅拌 30 分钟溶解。注入 60 克 TFE 之后, 将 2.8 克 IPP 与 78.6 克 HCFC225cb 混合而得到的 6 毫升溶液注

30

入以引发聚合。保持压力恒定(表压为 0.49MPa)的同时,继续聚合。当聚合速率减小时,再加入上述 IPP 溶液,以继续聚合。IPP 的总加入量是 1.17 克。当加入 55 克 TFE 时,停止加热,清除 TFE 以终止聚合。将获得的溶液倒入 HCFC141b 进行絮凝,然后洗涤,过滤并干燥,获得 268.5 克白色聚合物(下面称为聚合物 1)。TFE 与 PSVE 的摩尔比率是 70.5:29.5。

在图 1 中,起始获得的 TFE/PPVE 共聚物和如上所述获得的聚合物 1 各自的 GPC 图分别由实线和虚线示出。横坐标表示洗脱时间,纵坐标表示峰强度。聚合物 1 的峰在比 TFE/PPVE 共聚物的分子量高的一侧显示为一个单峰,这说明不存在实质的聚合物共混物。另外,TFE/PPVE 共聚物在全氟苯和上述聚合物 1 在同一溶剂内的各自的  $^{19}\text{F}$ -NMR 图分别如图 2(a)和 2(b)所示。横坐标表示化学位移,以  $\text{CCl}_3\text{F}$  为参照物,纵坐标表示峰强度。这同样适用于图 3 和图 5。从这些数据中,可确认聚合物 1 为 (TFE/PPVE 共聚物)-(TFE/PSVE 共聚物)的嵌段共聚物。

## 15 实施例 2

### (PBVE)-(TFE/PSVE 共聚物)嵌段聚合物的制备

#### PBVE 链段的合成

向 500 毫升玻璃烧瓶中,放入 2.77 克  $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 、203 克 1H-全氟己烷(下面称为  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$ )和 200 克 BVE,在氮气下搅拌并加热到  $40^\circ\text{C}$ 。然后加入 0.33 克 IPP 以引发聚合。当聚合速率减小时,加入将 1.0 克 IPP 与 9.0 克  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$  混合而得到的溶液以继续聚合。从开始聚合经 97 小时后,停止加热。IPP 的总加入量为 0.66 克。将反应液倒入 HCFC141b 进行絮凝,然后洗涤,过滤并干燥,获得 137 克无定形聚合物。

### (PBVE)-(TFE/PSVE 共聚物)嵌段聚合物的制备

向容量为 1 升的高压反应釜内加入 80 克如上所述获得的聚合物,并脱气,加入 778.5 克 PSVE,然后加热到  $40^\circ\text{C}$ ,并搅拌 30 分钟溶解。注入 58 克 TFE 之后,将 2.63 克 IPP 溶解于 78.2 克 HCFC225cb 而得到的 5 毫升溶液注入以引发聚合。保持压力恒定的同时,继续聚合。当聚合速率减小时,补充加入上述 IPP 溶液,以继续聚合。IPP 的总加入量是 1.05 克。当加入 55 克 TFE 时,停止加热,清除 TFE 以终止聚合。将获得的溶液倒入 HCFC141b 进行絮凝,然后洗涤,过滤并干燥,获得 217 克白色聚合物(下面称为聚合物 2)。TFE 与

PSVE 的摩尔比率是 72.1:27.9。PBVE 在全氟苯和上述聚合物 2 在同样溶剂内的各自的  $^{19}\text{F}$ -NMR 图分别如图 3(a) 和 3(b) 所示。

### 实施例 3

#### 5 (TFE/PSVE 共聚物)-(PBVE)-(TFE/PSVE 共聚物)嵌段聚合物的制备 PBVE 链段的合成

向 500 毫升玻璃烧瓶中, 放入 5.71 克 1,4-二碘全氟丁烷( $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ )、150 克  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$  和 152 克 BVE, 在氮气下搅拌并加热到  $40^\circ\text{C}$ 。然后加入将 2.29 克 IPP 溶解于 12.65 克 HCFC225cb 而得到的 3.34 克溶液, 在  $40^\circ\text{C}$  下聚合进行 117 小  
10 时。将反应液倒入 HCFC141b 进行絮凝, 然后洗涤, 过滤并干燥, 获得 153 克无定形树脂。

#### (TFE/PSVE 共聚物)-(PBVE)-(TFE/PSVE 共聚物)嵌段聚合物的制备

向容量为 1 升的高压反应釜内加入 80 克上述的 PBVE 并脱气。然后加入 778.5 克 PSVE, 然后加热到  $40^\circ\text{C}$ , 并搅拌 30 分钟溶解。注入 60 克 TFE 之  
15 后, 将 2.8 克 IPP 溶解于 78.2 克 HCFC225cb 而得到的 7 毫升溶液注入以引发聚合。保持压力恒定的同时(表压为 0.49MPa), 继续聚合。当聚合速率减小时, 再入上述 IPP 溶液, 以继续聚合。IPP 的总加入量是 1.23 克。当加入 53 克 TFE 时, 停止加热, 清除 TFE 以终止聚合。将获得的溶液倒入 HCFC141b 进行絮凝, 然后洗涤, 过滤并干燥, 获得 265 克白色聚合物(下面称为聚合物 3)。TFE 与  
20 PSVE 的摩尔比率是 70.1:29.9。PBVE 在全氟苯和上述聚合物 3 在同样溶剂内的各自的  $^{19}\text{F}$ -NMR 图分别如图 4(a) 和 4(b) 所示。

### 实施例 4

#### (PBVE)-(TFE/PSVE 共聚物)-(PBVE)嵌段聚合物的制备

#### 25 TFE/PSVE 共聚物链段的合成

向容量为 1 升脱气高压反应釜内, 加入 4.15 克  $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$  和 778.5 克 PSVE, 接着加热到  $40^\circ\text{C}$ 。注入 58 克 TFE 之后, 将 7.53 克 IPP 溶解于 78.2 克 HCFC225cb 而得到的 6 毫升溶液注入以引发聚合。保持压力恒定的同时(表压为 0.45MPa), 继续聚合。当聚合速率减小时, 再入上述 IPP 溶液, 以继续聚  
30 合。IPP 的总加入量是 1.66 克。当加入 80 克 TFE 时, 停止加热, 清除 TFE 以终止聚合。将获得的溶液倒入 HCFC141b 进行絮凝, 然后洗涤, 过滤并干燥,

获得 235 克室温下具有弹性的聚合物。TFE 与 PSVE 的摩尔比率是 72.1:27.9。

(PBVE)-(TFE/PSVE 共聚物)-(PBVE) 嵌段聚合物的制备

向 500 毫升玻璃烧瓶中，放入 50 克上述 TFE/PSVE 共聚物、250 克  $C_6F_{13}H$  和 30 克 BVE，在氮气下搅拌、溶解并加热到 40℃。然后将 0.97 克 IPP 溶解于 17.26 克 HCFC225cb 而得到的 1.39 克溶液加入以引发聚合。当聚合速率减小时，再加入上述 IPP 溶液以继续聚合。IPP 的总加入量为 0.15 克。从开始聚合经 366 小时后，停止加热。将反应液倒入 HCFC141b 进行絮凝，然后洗涤，过滤并干燥，获得 71.5 克白色聚合物(下面称为聚合物 4)。TFE/PSVE 在全氟苯和上述聚合物 4 在同样溶剂内的各自的  $^{19}F$ -NMR 图分别如图 5(a)和 5(b)所示。

实施例 5

(PPDD)-(TFE/PSVE 共聚物)-(PPDD) 嵌段聚合物的制备

向 500 毫升玻璃烧瓶中，放入 50 克在实施例 4 中获得的 TFE/PSVE 共聚物、250 克  $C_6F_{13}H$  和 25 克 PDD，搅拌使 TFE/PSVE 共聚物溶解。然后加入将 0.082 克 IPP 溶解于 5 克  $C_6F_{13}H$  而制成的溶液，聚合在氮气下 30℃进行 65 小时。将反应液倒入 HCFC141b 进行絮凝，然后洗涤，过滤并干燥，获得 62.9 克白色聚合物

聚合物转化成酸形式和溶液

将在实施例 1 中获得的聚合物((TFE/PPVE 共聚物)-(TFE/PSVE 共聚物)嵌段聚合物)在空气中于 250℃通宵热处理。将 20.1 克该聚合物、30.2 克二甲基亚砷和 13.2 克 KOH 溶解于 59.2 克水中制成的水溶液加入到可拆烧瓶中，加热到 70℃并搅拌。16 小时之后，将聚合物进行过滤并用水洗涤，再倒入可拆烧瓶中，补充 60 克水，然后 60℃加热并搅拌 3 小时。重复该操作 2 次，由此，确认 pH 变成最高为 8。

过滤这样获得的溶液，将该聚合物倒回可拆烧瓶中，加入 60 克 0.5 摩尔/升的硫酸，然后 60℃加热并搅拌 16 小时。过滤该聚合物，然后用水洗涤，并倒回可拆烧瓶，加入 60 克水，然后 60℃加热并搅拌 3 小时。将该加入硫酸后的加热并搅拌、用水洗涤和加入水后的加热并搅拌重复 2 次，由此确认完成该操作后 pH 值至少为 4。

聚合物 60℃空气干燥 16 小时，然后 60℃真空干燥 16 小时。

将 10 克上述聚合物和 40 克乙醇混合，然后 70℃ 加热并搅拌 24 小时，以获得浓度为 20% (质量比) 的稍带蓝的白色半透明聚合物粘性溶液。向 20 克该溶液中，加入 20 克乙醇，然后搅拌一会儿。这样制成的浓度为 10% 的共聚物溶液 (下面称为溶液 1) 是混浊的。另外，以同样方式将 20 克 HCFC225cb 加入到 20 克上述浓度为 20% 的聚合物溶液而制成的浓度为 10% 的聚合物溶液 (下面称为溶液 2) 是无色透明的。从这样获得的溶剂不同的溶液 1 和 2，分别制备流延膜，通过透射电子显微镜观察，由此，可在每种流延膜内确认相分离结构。

#### 水含量的测量

10 使用在实施例 1-5 中制备的嵌段聚合物，实施与“聚合物转化成酸形式和溶液”内所述相同的操作，以获得各自的酸形式，并且以与制备溶液 2 相同的方式，制成聚合物溶液 (溶剂：乙醇与 HCFC225cb 的混合溶剂)。将溶液流延形成膜，然后 160℃ 加热 30 分钟。以这种方式，分别制备实施例 1-5 的聚合物膜。

15 将这种膜浸入 90℃ 的去离子水中 16 小时，然后测量质量。接着，膜在 110℃ 下真空干燥 16 小时，然后，再次测量质量。由下式获得水含量：水含量 (%) =  $100 \times (a-b)/b$ ，其中 a 是前者质量 (克)，b 是后者质量 (克)。结果如表 2 所示。

#### 燃料电池的制备及其性能的评价

20 (1) 采用在实施例 1 中所获得的嵌段聚合物的燃料电池

将载铂的碳与溶液 2 混合，使共聚物与载铂碳的质量比为 3:7，以形成涂覆液体，将该涂覆液体涂覆到碳布上并干燥，以获得气体扩散电极层厚度为 10 微米、载铂量为 0.5 毫克/厘米<sup>2</sup> 的气体扩散电极。

25 另一方面，挤出 TFE/PSVE 共聚物 (离子交换能力：1.1 毫当量/克干树脂)，形成膜，然后水解，转化成酸形式并用水洗涤，以获得由带磺酸基团的全氟聚合物构成、厚 50 微米的膜。该膜夹在两片上述气体扩散电极之间，然后用平板压机压制，再热压，以获得膜/电机组件。

30 将由钛制成的集电器装在该膜/电机组件外面，由 PTFE 构成的供气室装在集电器外面，加热器装在供气室外面，就可组装出有效膜面积为 9 厘米<sup>2</sup> 的燃料电池。

保持燃料电池的温度为 80℃ 的同时，在 0.05MPa 的压力下，分别将氧气

供应到阴极，氢气供应到阳极。在 1 安培/厘米<sup>2</sup> 的电流密度下测量端电压，由此得到的端电压为 0.63 伏。在该状态下，持续操作 1000 小时，1000 小时后的端电压为 0.62 伏特。

(2) 采用在实施例 5 中获得的嵌段聚合物的燃料电池

- 5 采用在实施例 5 中获得的聚合物 ((PPDD)-(TFE-PSVE 共聚物)-(PPDD) 嵌段聚合物)，以与“聚合物转化成酸形式和溶液”中所述相同的操作使之转化成酸形式，而且以与制备溶液 2 中相同的方式(不同在于：用 1H-全氟己烷代替 HCFC225cb)，获得浓度为 10% (溶液 3) 的聚合物溶液。

- 10 以与(1)中相同的方式制成燃料电池，不同在于使用溶液 3 代替溶液 2，以与(1)中相同的方式评价其性能。1 安培/厘米<sup>2</sup> 的电流密度下的端电压为 0.65 伏，并在该状态下，持续操作 1000 小时，由此测得的端电压为 0.64 伏。

实施例 6 (对比例)

- 15 以与实施例 1 中相同的方式制成燃料电池，不同在于：采用 TFE/PSVE 共聚物(离子交换能力：1.1 毫当量/克干树脂)代替实施例 1 中制成的聚合物来制备气体扩散电极，并且以与实施例 1 中相同的方式评价燃料电池的性能。1 安培/厘米<sup>2</sup> 电流密度下 80℃ 的端电压为 0.60 伏，1000 小时之后的端电压为 0.50 伏。

- 20 另外，采用将上述 TFE/PSVE 共聚物以 10% (质量比率) 的浓度溶解于乙醇中而获得的溶液，以与“水含量的测量”内所述相同的方式由流延形成膜，测量这样获得的膜的水含量，结果如表 2 所示。

如表 2 所示，本发明的嵌段聚合物的水含量比离子交换能力相等或更高的对比例的常规离子交换树脂高。

表 1

	类型	A	B	离子交换能力		分子量		
				A	聚合物	A	B	聚合物
实施例 1	AB	TFE/PSVE 共聚物	TFE/PPVE 共聚物	1.46	1.01	27,400	12,200	39,600
实施例 2	AB	TFE/PSVE 共聚物	PBVE	1.42	0.94	27,100	13,900	41,000
实施例 3	ABA	TFE/PSVE 共聚物	PBVE	1.47	1.02	20,400	9,000	29,400
实施例 4	BAB	TFE/PSVE 共聚物	PBVE	1.42	1.07	14,500	4,700	19,200
实施例 5	BAB	TFE/PSVE 共聚物	PPDD	1.42	0.99	14,500	6,300	20,900

表 2

	离子交换能力	水含量(%)
实施例 1	1.01	145
实施例 2	0.94	130
实施例 3	1.02	127
实施例 4	1.07	133
实施例 5	0.99	76
实施例 6	1.1	72

- 5 本发明阴极树脂具有这样的结构：其中可同时引入带有离子交换能力高的磺酸基团的全氟聚合物相(链段 A，优选链段 C)和不含离子交换基团而且具有斥水性的全氟聚合物相(链段 B，优选链段 D 或链段 E)，而且各个相是分离的，由此它可具有高的水含量和斥水性。尤其当它含有由带脂环结构的聚合物构成的链段时，它也具有优良的透氧气性。因此，本发明具有含有这种阴
- 10 极树脂和催化剂的阴极的聚合物电解质燃料电池就具有高的输出密度，而且不会溢流，由此，即使当它长期使用时，也能够保持其高性能。

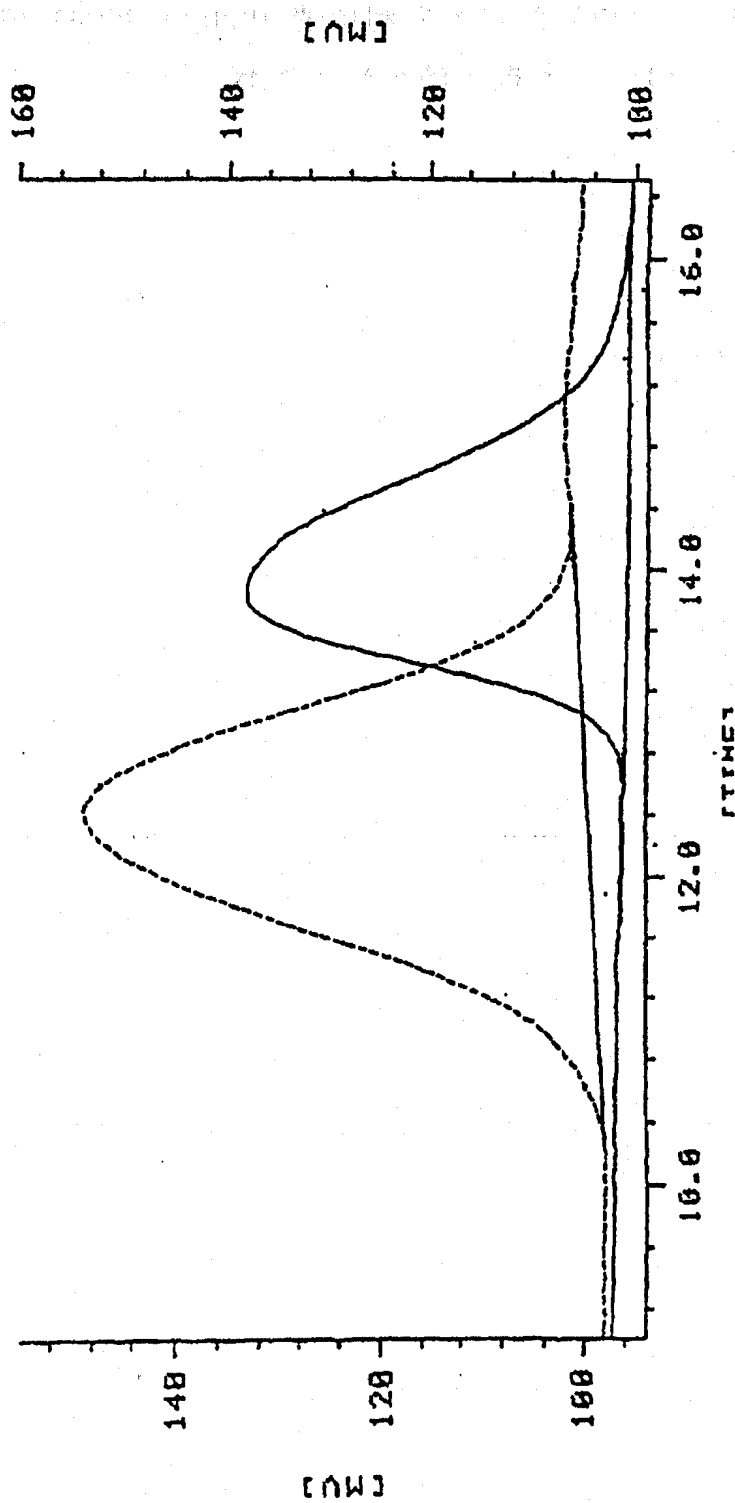
另外，本发明的嵌段聚合物不仅可用作阴极树脂，而且可用于燃料电池的膜状聚合物电解质。另外，它也可用于多种用途例如离子交换膜如氯-碱电解、选择性可渗透膜、除湿的膜、传感器、化学反应的酸催化剂和聚合物电解质等。

- 5        2000年2月15日申请的日本专利申请 JP2000-36941 和 2000年11月17日申请的 JP2000-351817 所揭示的全部内容包括说明书、权利要求、附图和概述都在这里全文引入以供参考。



0100-19

# 说明书附图



1

01.02.19

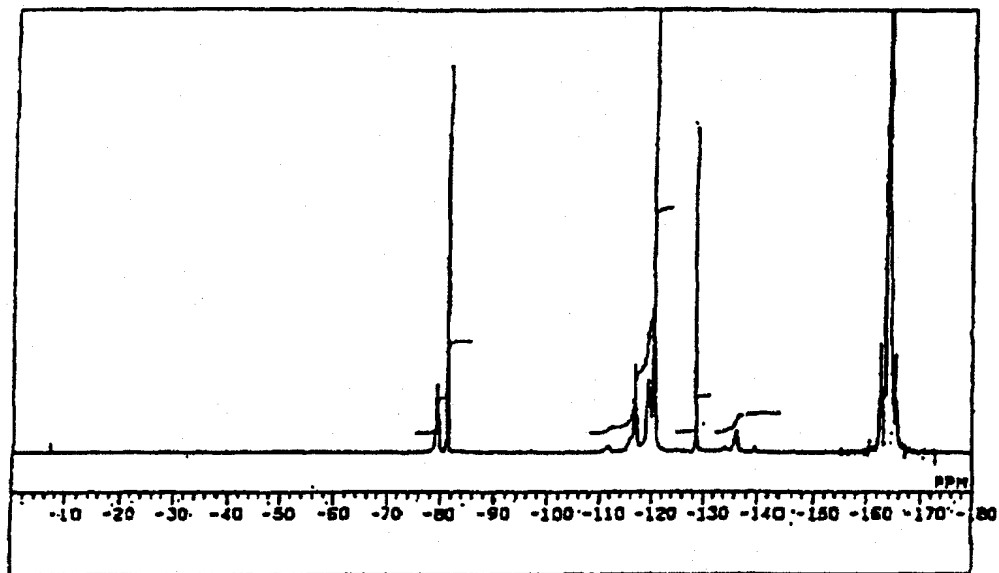


图 2(a)

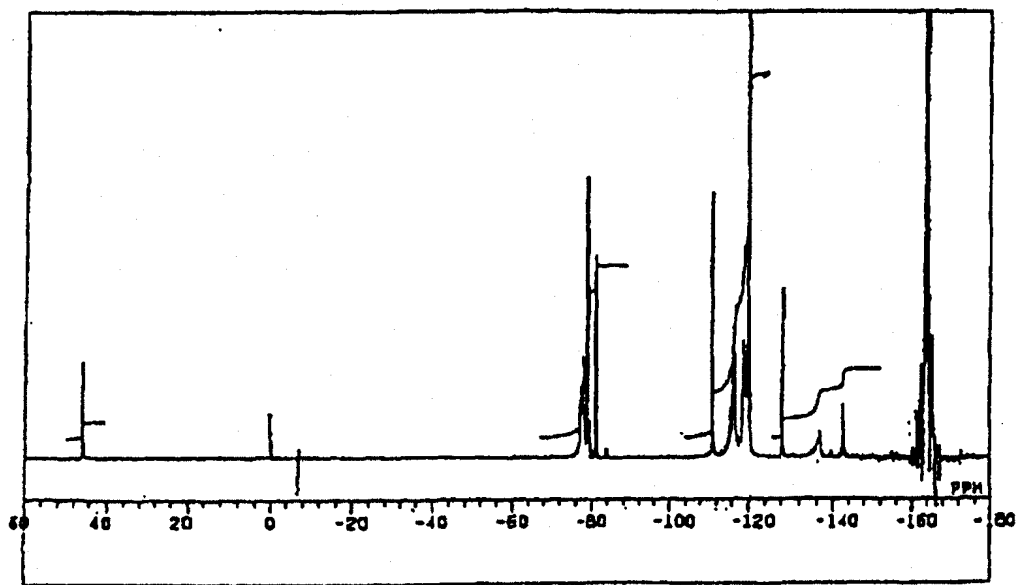


图 2(b)

0100-19

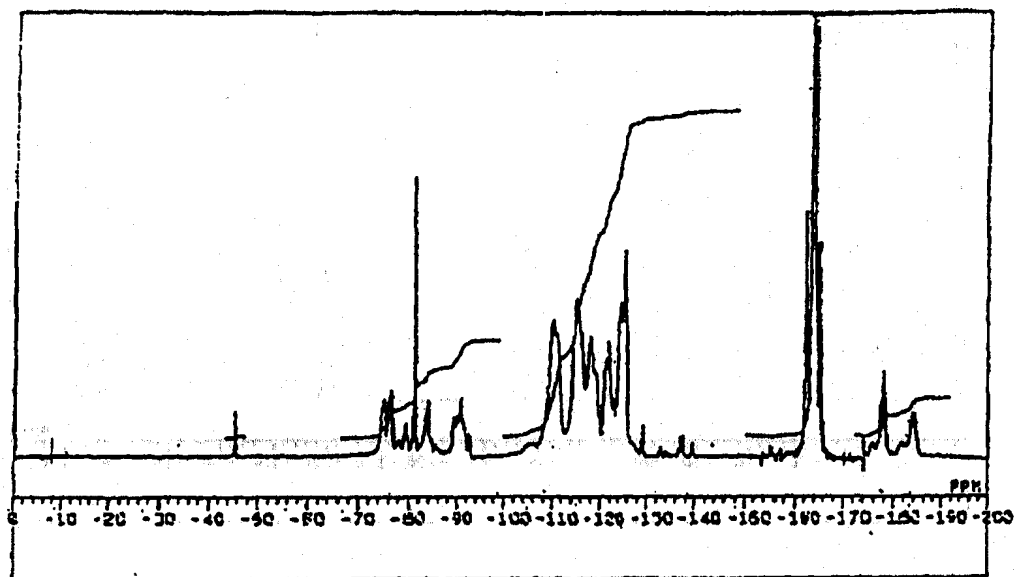


图 3(a)

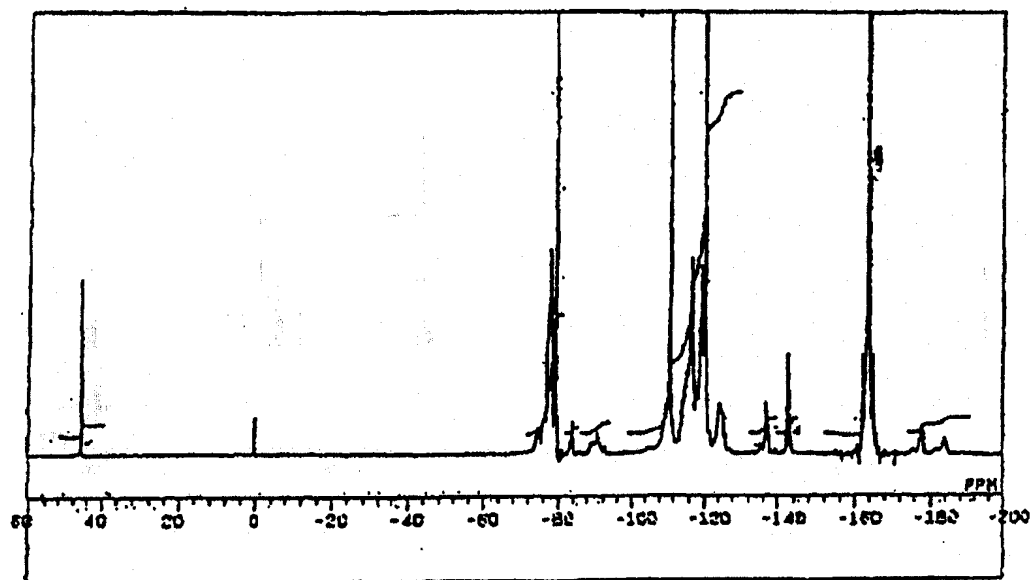


图 3(b)

01.02.19

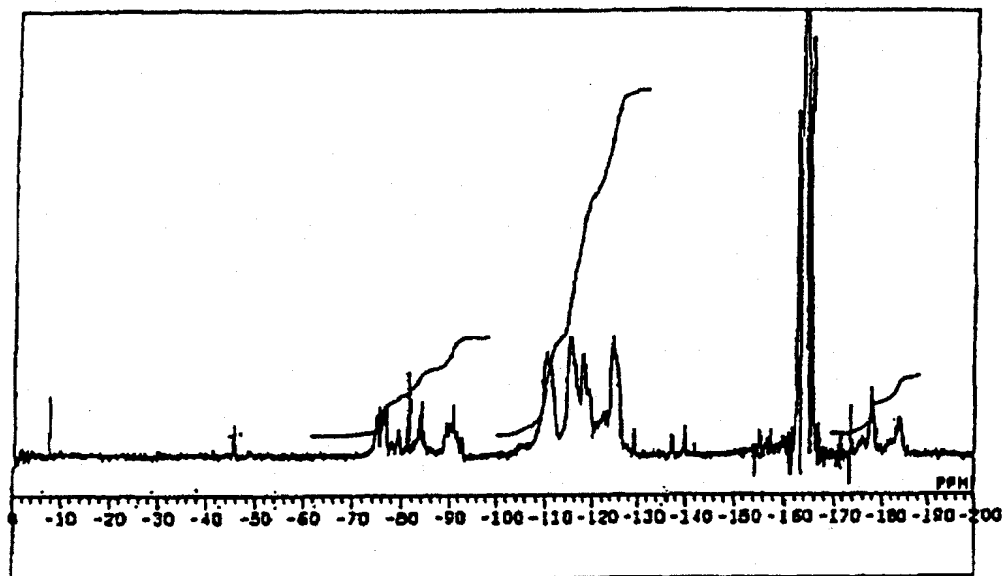


图 4(a)

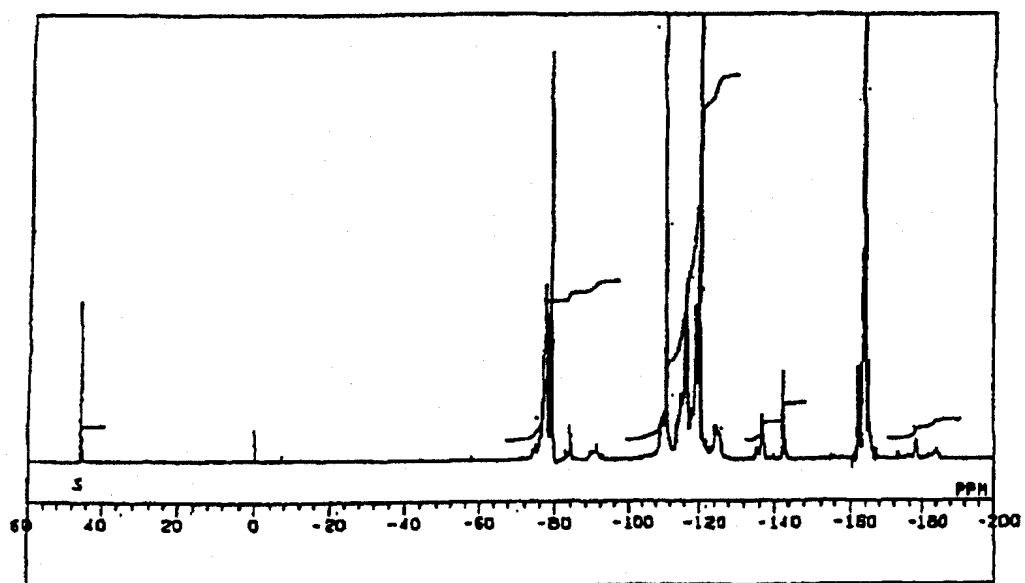


图 4(b)

01.02.19

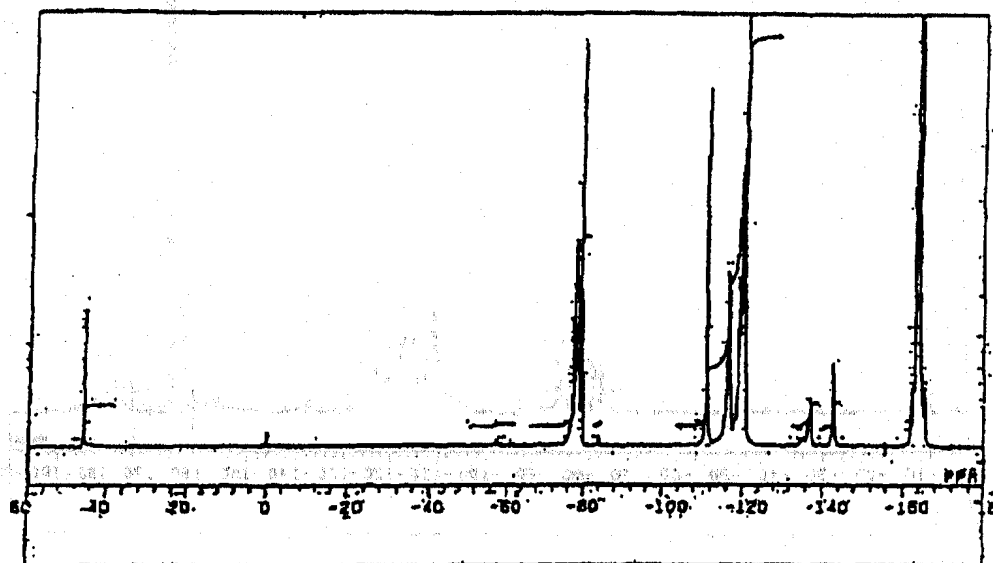


图 5(a)

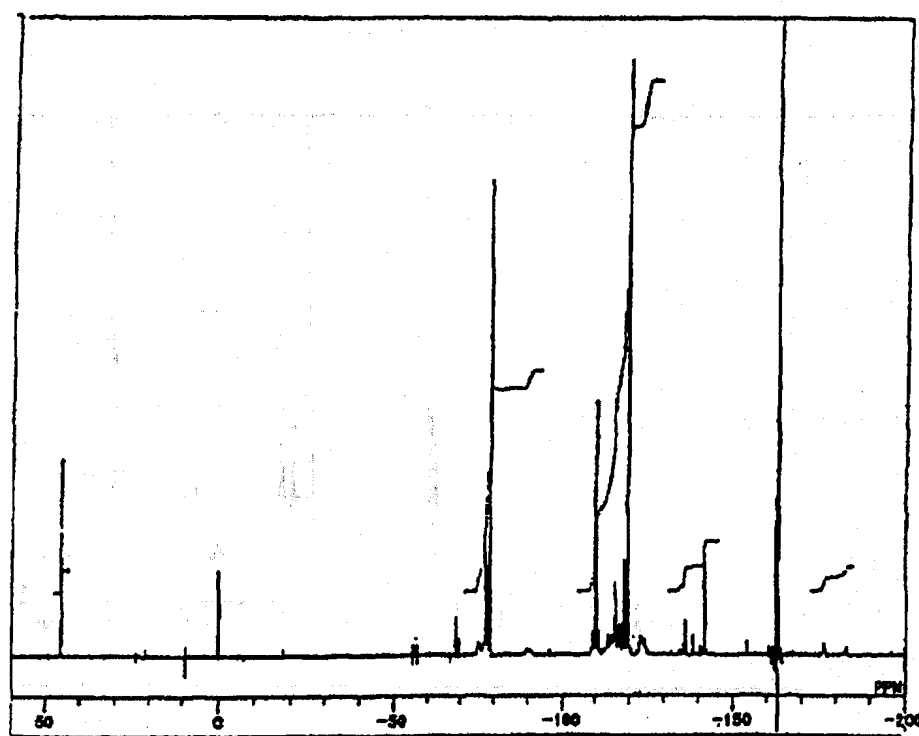


图 5(b)